Beiträge zur Kenntnis der Bz-Chinolin-p-Merkaptane.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

ACAD. LUDOVIC. BIBL.

VON

WILHELM KOCHMANN

AUS

FREIBURG i. Br.

Freiburg i. Br.
Speyer & Kaerner.
Universitätsbuchhandlung.
1909.

Prodekan:
Professor Dr. Osann.

Referent
Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart.

Meiner Mutter

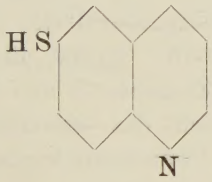
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543127_0069

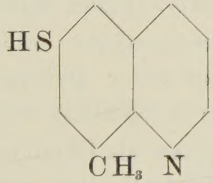
Theoretischer Teil.

Nachdem Edinger* den Weg angegeben hatte, auf dem sich Bz-Chinolinmerkaptane über die Bz-Chinolinsulfosäuren und deren Säurechloride erhalten lassen, galt es, diese in verschiedenen Stellungen und auch noch anderweitig substituierte Bz-Chinolinmerkaptane näher zu untersuchen.

Dabei fiel mir die Aufgabe zu, zunächst das Bz-Chinolin-p-Merkaptan



und dann das Bz-o-Methylchinolin-p-Merkaptan (o-Toluchinolin-p-Merkaptan)



darzustellen und auf ihre Reaktionsfähigkeit zu untersuchen.

---

* B. B. 41, 937.

Zwar hatte schon Edinger das Chinolin-p-Merkaptan als rotes Öl in Händen gehabt, doch war dieses Produkt offenbar nicht ganz rein oder noch wasserhaltig gewesen, da es in absolut reinem Zustand leicht kristallisiert. Allerdings können schon ganz geringe Verunreinigungen, wie später noch zu erörtern sein wird, die Kristallisation der Verbindung sehr erschweren oder ganz verhindern.

Der Verlauf der Darstellung von Bz-Chinolinmerkaptanen.

Um Chinolin-p-Merkaptan darzustellen, wurde der folgende von Edinger angegebene Weg eingeschlagen.

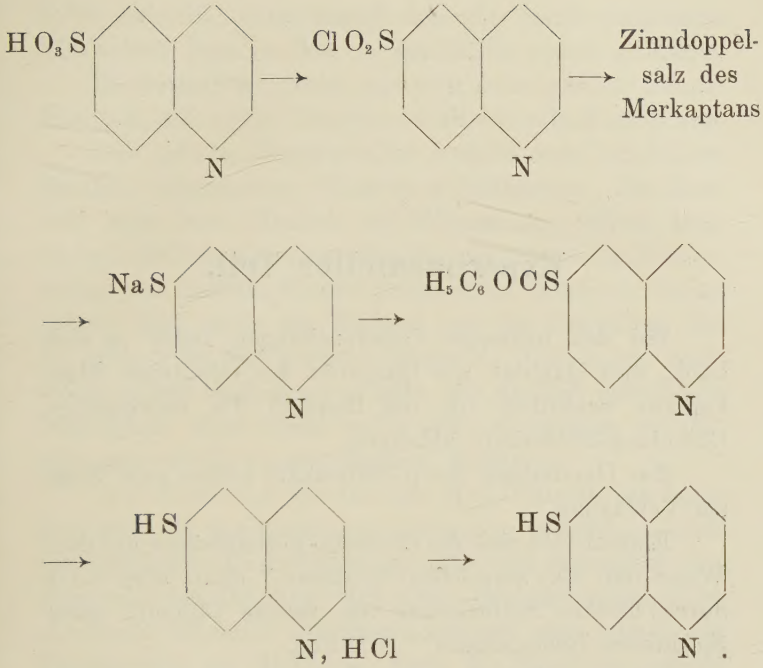
Es wurde zunächst Bz-Chinolin-p-Sulfosäure und daraus mit Phosphorpentachlorid das entsprechende Sulfochlorid dargestellt, worauf dieses mit der entsprechenden Menge Zinnchlorür und Salzsäure reduziert wurde. Dabei entsteht das schwerlösliche Zinndoppelsalz des salzsauren Chinolinmerkaptans.

Dieses Zinndoppelsalz wird mit Natronlauge zerlegt, und das dabei gebildete Chinolinnatriummerkaptid durch Schütteln mit Benzoylchlorid in das entsprechende Benzoylderivat des Merkaptans überführt.

Aus dem Benzoylprodukt erhält man dann das Bz-Chinolinmerkaptan unter gleichzeitiger Abscheidung von Benzoesäure durch Spaltung mit Säuren.

Die vom Merkaptan als Chinolinderivat angelagerte Säure wird durch Neutralisation entfernt, das Merkaptan selbst in schwach alkalischer Lösung mit Kohlensäure gefällt.

Der Gesamtverlauf der Reaktion wird durch folgende Formeln kurz skizziert:


H O3 S
N
Cl O2 S
N
Zinndoppel-
salz des
Merkaptans
Na S
N
H5 C6 O C S
N
H S
N, H Cl
H S
N .

Experimenteller Teil.

Bei den folgenden Untersuchungen zeigte es sich bald, daß Qualität wie Quantität des erhaltenen Merkaptans wesentlich von der Reinheit der verwendeten Chinolin-p-Sulfosäure abhingen.

Zur Darstellung der p-Sulfosäure stehen zwei Wege zur Verfügung.

Einmal läßt sich die Chinolin-p-Sulfosäure auf dem Wege der Skraupschen Synthese,* dann aber auch durch direkte Sulfurierung von reinem Chinolin unter geeigneten Bedingungen** erhalten.

Letztere Methode erwies sich als die bessere, da eine reichlichere Ausbeute an Sulfosäure und zudem ein reineres Produkt erhalten wird.

Nach der Vorschrift von Georgievicz wird ein Teil Chinolin mit sieben Teilen konzentrierter Schwefelsäure 8 Stunden lang auf 300° erhitzt, das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und anfangs Baryumkarbonat, nachher Ätzbaryt bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Hierauf setzt man, ohne vorher vom Baryumsulfat abzufiltrieren, so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis eben keine Fällung von Baryumsulfat mehr eintritt, d. h. bis das Baryumsalz der Chinolin-p-Sulfosäure völlig zerlegt ist. Der gesamte Niederschlag von Baryumsulfat wird abfiltriert, die rotbraune Lösung mit Tier-

---

* B. B. 29, 707.

** Wiener Monatshefte VIII. 577, 639.

kohle gekocht, eingedampft und die stark eingeengte Flüssigkeit längere Zeit in der Kälte stehen gelassen. Es kristallisiert dann eine sehr reine und in diesem Zustand ganz weiße Chinolin-p-Sulfosäure in Nadeln aus.

Das gefällte Baryumsulfat enthält recht erhebliche Mengen mitgerissener Chinolin-p-Sulfosäure. Da diese sich auch beim Kochen mit Wasser nur schwer löst, ist es nicht besonders zweckmäßig, den filtrierten Niederschlag mit heißem Wasser auszuziehen. Schleudert man jedoch kurz nach der Fällung mit der Zentrifuge ab, so wird er so fest zusammengepreßt, daß er nur noch wenig gelöste Sulfosäure enthält. Die darüber befindliche Flüssigkeit kann meist völlig klar abgegossen werden, und man erhält so eine bessere Ausbeute.

Auf diese Art wurden aus 45 g Chinolin als beste Ausbeute 41 g Chinolin-p-Sulfosäure erhalten. Auch die Zeitdauer der Sulfurierung läßt sich gegenüber den Angaben von Georgievics ohne Beeinträchtigung der Ausbeute erheblich abkürzen: steigert man schnell die Temperatur auf 315°, so kann die Reaktion bereits nach 5 Stunden als beendet angesehen werden.

I.

Die ausgewaschene, getrocknete Sulfosäure wird mit Phosphorpentachlorid in molekularem Verhältnis — im vorliegenden Falle mit gleichen Gewichtsteilen — verrieben, und das beim Erwärmen im Ölbad während der Bildung des Sulfochlorids entstehende Phosphoroxychlorid unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlensäure abdestilliert. Von dem Verlauf dieser Reaktion ist die Ausbeute an Sulfochlorid und mithin an Benzoylderivat und Merkaptan wesentlich abhängig.

Die größte Menge Sulfochlorid erhält man, wie zahlreiche Versuche lehrten, wenn man das Gemisch von Chinolin-p-Sulfosäure und Phosphorpentachlorid

zunächst ohne Erwärmen dem Sonnenlichte etwa eine Viertelstunde lang aussetzt.

Dabei wird das Reaktionsgefäß heiß und zeigt so den Beginn der Umsetzung an. Die Reaktionswärme kann unter Umständen so beträchtlich sein, daß bereits durch sie ein Abdestillieren von Phosphoroxychlorid eintritt. Nach einiger Zeit wird das Reaktionsgemisch im Ölbad erwärmt und durch gleichzeitiges Durchleiten von Kohlensäure alles Phosphoroxychlorid möglichst schnell verjagt. Je rascher dies geschieht — die Temperatur kann dabei auf 160—170° gesteigert werden — desto besser ist die Ausbeute an Sulfochlorid. Geht man wesentlich über 170°, so backt das Reaktionsprodukt leicht zusammen und löst sich dann entsprechend schwerer.

Ist das Phosphoroxychlorid völlig beseitigt, so löst man das erkaltete Sulfochlorid bei Zimmertemperatur, nötigenfalls unter ganz gelindem Erwärmen, in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure. Die klare Lösung des Sulfochlorids läßt man dann zu 4 Molekülen Zinnchlorür (auf 1 Molekül angewandte Sulfosäure), das in konzentrierter Salzsäure gelöst ist, fließen.

Nach wenigen Augenblicken scheidet sich das gelbe Zinndoppelsalz des salzsauren Chinolin-p-Merkaptans unter Wärmeentwicklung als gelber Kristallbrei ab, der nach einigen Minuten wieder flüssig wird. Saugt man sofort, noch im breiigen Zustand, ab, so erhält man eine erheblich bessere Ausbeute.

Das Zinndoppelsalz des p-Merkaptans ist äußerst schwer löslich und läßt sich nur aus verdünnter heißer Salzsäure und auch da nur schlecht und mit großen Verlusten umkristallisieren.

Die Aufklärung der genaueren Konstitution dieses Zinndoppelsalzes muß späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Das Zinndoppelsalz wurde bei den ersten Versuchen

mit Natronlauge und heißem Wasser im Mörser verrieben, wobei sich eine schwach gelbliche Lösung des Chinolin-p-Natriummerkaptids bildet. Diese wird filtriert und mit Benzoylchlorid bis zur völligen Entfärbung geschüttelt. Dabei scheidet sich das Benzoylderivat als weißer, flockiger Niederschlag ab, der aus Alkohol umkristallisiert wird.

Im Verlauf der Untersuchungen zeigte es sich, daß man das langwierige Zerlegen des Zinndoppelsalzes mit Natronlauge unter gleichzeitiger Verbesserung der Ausbeute wesentlich abkürzen kann, wenn man das noch etwas feuchte Zinndoppelsalz mit festem Natriumbikarbonat verreibt. Sobald die hauptsächlichste Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, fügt man noch Wasser und Natronlauge zu, worauf die Zerlegung vollständig wird.

Während anfänglich aus 10 g Chinolin-p-Sulfosäure nur 2,5 g Benzoylderivat erhalten wurden, gelang es in der angegebenen Weise, die Ausbeute auf 7,2 g zu steigern.

Dieses Benzoylderivat bildet nun das unmittelbare Ausgangsmaterial für die Darstellung des Chinolin-p-Merkaptans. Da es aus diesem rückwärts gewonnen wurde, soll es seine Besprechung bei den Derivaten des Merkaptans finden.

Durch Spalten der Benzoylverbindung läßt sich unter gleichzeitiger Abscheidung von Benzoesäure das Merkaptan selbst gewinnen.

Es zeigte sich, daß man durch Kochen mit Salzsäure unter Rückfluß beim Benzoylderivat des einfachen Chinolin-p-Merkaptans im Gegensatz zu dem später untersuchten entsprechenden Derivat des o-Toluchinolin-p-Merkaptans keine gute Ausbeute erhält.

Eine fast quantitative Ausbeute wurde erhalten, wenn man die Aufspaltung mit Salzsäure im Rohr vornahm. Es sind dabei weitgehende Modifikationen in der Konzentration der Säure möglich, sofern man die

Zeit und Temperatur der Reaktion entsprechend ändert.

Bei den vorliegenden Versuchen erwies es sich als die praktischste Anordnung, jeweils 1,5—2 g Benzoylprodukt mit 10 ccm Wasser und 10—15 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr 1½—2 Stunden auf 130 bis 140° zu erhitzen. Beim Erkalten kristallisiert die Benzoesäure aus, während das Merkaptan als salzsaures Salz in Lösung bleibt und diese hellgelb färbt.

Zur Gewinnung des Chinolin-p-Merkaptans wird die abgeschiedene Benzoesäure abfiltriert und das Filtrat etwas mit Wasser verdünnt. Bei den ersten Versuchen wurde nun mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und solange Kohlensäure eingeleitet, bis das Merkaptan als rotbraunes Öl ausgefällt ist. Etwaige Verunreinigungen müssen vorher abfiltriert werden.

Diese Art der Ausfällung nimmt viel Zeit in Anspruch, während deren das leicht oxydierbare Natriummerkaptid reichlich Gelegenheit hat, an der Luft in Disulfid überzugehen.

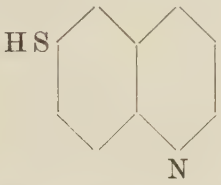
Es wurde daher die Abscheidung des Merkaptans aus dem salzsauren Salz mit festem Natriumbikarbonat vorgenommen. Die beginnende Ausscheidung des Merkaptans wird durch das Auftreten einer orangefarbenen Trübung angezeigt. Bei weiterem vorsichtigem Zusatz von festem Bikarbonat erscheinen rotbraune Öltropfen von Merkaptan, während die Flüssigkeit tief rot wird. Sobald das dunkelste Rot erreicht ist, was man nach mehrfacher Wiederholung der Versuche leicht erkennt, unterläßt man weiteres Zusetzen von Bikarbonat. Die Flüssigkeit wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, bis sie nur noch schwach grünlichgelb ist.

Ein kleiner Teil des Merkaptans verharzt, wird braun und nicht vom Äther aufgenommen. Man kann daraus das Merkaptan zurückgewinnen, indem man in verdünnter Salzsäure löst und in der beschriebenen

Weise mit Natriumbikarbonat fällt. Praktisch lohnt sich das im allgemeinen nicht.

Aus der farblosen, getrockneten Lösung des Chinolin-p-Merkaptans wird der Äther auf dem Dampfbad verjagt. Zweckmäßig leitet man dabei dauernd Kohlensäure ein, um eine Oxydation durch den Luftsauerstoff zu verhüten.

Das Merkaptan.



Man erhält das Chinolin-p-Merkaptan zuerst als rotviolettes Öl. Läßt man es einige Zeit in der Kälte stehen und kratzt dann mit einem Glasstab, so kristallisiert es, vorausgesetzt, daß das Produkt rein ist, in weißen oder schwach rosafarbenen Nadeln, die sich sternförmig anordnen. Trotz verschiedener Versuche gelang es jedoch nicht, die weißen Kristalle völlig von anhaftendem rotem Öl zu befreien. Es ist daher wohl anzunehmen, daß das Merkaptan in zwei Modifikationen vorkommt, in einer festen weißen und einer roten öligen, und daß sich zwischen beiden Formen ein Gleichgewicht bildet, bei dem die weiße kristallisierende weitaus die Hauptmenge ausmacht.

Preßt man die weißen Kristalle auf einem Tonteller ab, so wird das rote Öl aufgesogen, bildet sich aber sofort wieder aus der festen weißen Form, bis auf diese Art die Gesamtmenge in das rote Öl übergegangen ist. Auf Grund der gefundenen analytischen Werte sowie der ausgeführten Reaktionen ergab sich die Identität der Zusammensetzung der roten und der weißen Modifikation.

Enthält das Merkaptan auch nur geringfügige Verunreinigungen, namentlich Spuren von Disulfid, so wird dadurch die Kristallisation sehr erschwert, unter Umständen sogar ganz verhindert.

Man kann schon äußerlich erkennen, ob das noch ölige Merkaptan rein ist, da seine rotviolette Farbe bei Anwesenheit von Verunreinigungen in ein intensives Rot übergeht, das keinen violetten Farbton mehr zeigt.

Erwärmt man das kristallisierte Merkaptan, so schmilzt es bei 48/49°; steigert man die Temperatur noch höher, so wird das rote Öl immer heller und von 70° ab so gut wie farblos. Beim Abkühlen nimmt es allmählich die ursprüngliche Farbe wieder an und kristallisiert zuletzt wieder. Es besitzt einen eigenartigen schwachen Geruch; sein Dampf, namentlich in warmem Zustand, reizt die Schleimhäute recht stark.

Das Chinolin-p-Merkaptan ist an der Luft in reinem Zustand verhältnismäßig beständig; feucht oder selbst nur wenig verunreinigt oxydiert es sich schnell zu Disulfid.

Das Merkaptan löst sich leicht in verdünnten Säuren und Alkali, ferner in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, und zwar:

in Äther	sehr leicht	und farblos,
in Alkohol	etwas schwerer	und mit rötlich-gelber Farbe.

Die wässrige Lösung ist intensiv gelb bis orange.

Analyse:

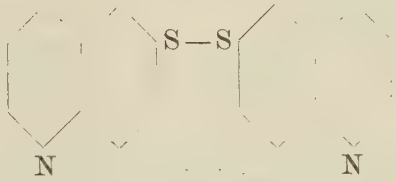
($C_9 H_7 N S = 161{,}15$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1648 g	$Ba S O_4$ = 0,2428 g
= 0,1522 g	$C O_2$ = 0,3730 g
	$H_2 O$ = 0,0638 g

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1300 g	V = 10,4 ccm, T = 26°, B = 748 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C:	67,01%	66,84%
H:	4,37%	4,68%
S:	19,96%	20,20%
N:	8,71%	8,70%

Disulfid.



Beim Stehen an der Luft oxydiert sich das Chinolin-p-Merkaptan zum Disulfid. Noch besser erreicht man dies, wenn man zu seiner alkalischen Lösung rotes Blutlaugensalz hinzusetzt. Das Reaktionsprodukt wird abfiltriert und aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert.

Man erhält es in weißlichen, gekerbten Nadeln, häufig auch in Zwillingskristallen, vom Schmelzpunkt 113/115°.

Als Chinolinderivat geht es beim Erwärmen mit Säuren in Lösung.

Kocht man das Disulfid längere Zeit am Rückflußkühler mit Natronlauge, der man zweckmäßig einige Tropfen Alkohol zusetzt, so gelingt eine Aufspaltung, bei der zum Teil Merkaptan wieder zurückgebildet wird.

Filtriert man von Spuren ungelöster Substanz ab und oxydiert dann mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung, so erhält man wieder das ursprüngliche Disulfid. So wurden 2 g der Substanz 3 Stunden lang gekocht.

Bei der nachherigen Oxydation wurden 0,6 g Disulfid = 30 % zurückerhalten.

Das Disulfid ist in Äther wesentlich schwerer löslich als das Merkaptan und kann daher mit Äther von diesem getrennt werden.

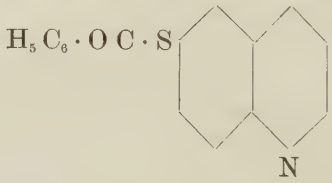
Analyse:

($C_{18} H_{12} N_2 S_2$ = 320,29).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1776 g	$BaSO_4$ = 0,2606 g
= 0,1266 g	V = 9,9 ccm, T = 24°, B = 746 mm.

	Gefunden:	Berechnet:
S:	20,14 %	20,01 %
N:	8,60 %	8,76 %

Benzoylderivat des Chinolin-p-Merkaptans.



Schüttelt man in der Kälte eine wässerige Lösung von Chinolin-p-Natriummerkaptid mit Benzoylchlorid, so erhält man quantitativ das schon bei der Darstellung des Merkaptans erwähnte Benzoylderivat. Kristallisiert man es aus heißem Alkohol um, so erhält man fleischfarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 147/148°. Beim vorsichtigen Erwärmen mit verdünnter Salzsäure geht die Substanz in Lösung.

Die letzten Anteile des Produkts verbrennen außerordentlich schwer: daher muß die Verbrennung im Sauerstoff-Strom beendet werden.

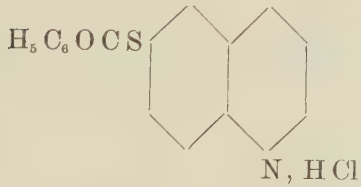
Analyse:

($C_{16}H_{11}ONS = 265{,}18$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1544 g	$BaSO_4$ = 0,1388 g
= 0,1182 g	CO_2 = 0,3122 g
	H_2O = 0,0458 g
= 0,1442 g	V = 6,7 ccm, T = 19°, B = 748 mm.

Gefunden:	Berechnet:
C: 72,04 %	72,40 %
H: 4,34 %	4,17 %
S: 12,34 %	12,10 %
N: 5,25 %	5,28 %

Salzsaures Benzoylderivat.



Übergießt man das eben beschriebene Benzoylderivat mit konzentrierter Salzsäure, so wird es sofort weiß unter Bildung des salzsauren Salzes. Dasselbe läßt sich unter vorsichtigem Erwärmen in verdünnter Salzsäure lösen und kristallisiert beim Erkalten in weißen, etwas glänzenden Blättchen. Erwärmt man zu stark, so wird das Benzoylderivat, wie bereits oben erwähnt, unter Abscheidung von Benzoesäure zerlegt. Durch Alkali wird die angelagerte Salzsäure sehr leicht wieder abgespalten.

Der Schmelzpunkt liegt bei 175°.

Analyse:

($C_{16}H_{12}ONSCl$ = 301,64).

Angewandte Substanz: = 0,1166 g

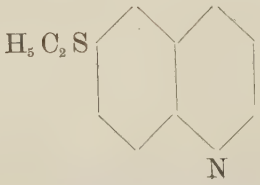
Gefunden: $AgCl$ = 0,0548 g.

Gefunden: **Cl**: 11,62%

Berechnet: 11,75%

Die Mehrzahl der nunmehr dargestellten Thioäther wurde auf folgende Weise gewonnen: Zu einer abgewogenen Menge des Merkaptans wurde die berechnete Menge Natrium, das in Alkohol gelöst war, zugesetzt und dann die Kondensation mit dem so erhaltenen Chinolinnatriummerkaptid vorgenommen, da es sich als undurchführbar erwies, das Natriummerkaptid selbst zu wägen. Alle bei den folgenden Umsetzungen angegebenen Zahlen sind daher so zu verstehen, daß die molekularen Mengen auf das Merkaptan berechnet wurden.

Äthyläther des Chinolin-p-Merkaptans.



2 g Chinolin-p-Merkaptan werden in absolutem Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natrium in absolutem Alkohol versetzt, wobei das Ende der Umsetzung zu Merkaptid an einem Farbenumschlag von rötlichgelb zu hellgelb schon äußerlich erkennbar ist. Dazu gibt man 1,47 g Äthylbromid.

Nach längerem Kochen unter Rückfluß bildet sich dann die obige Verbindung; trägt man das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser ein, so fällt der Äthyläther

nach einigem Stehen als gelbliches Öl aus. Durch Ausäthern gewinnt man das reine Produkt. Dieses kristallisiert außerordentlich schwer. Solange es Spuren von Wasser enthielt, konnte es nicht fest erhalten werden. Erst nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure im evakuierten Exsikkator wurde die Verbindung in einer Kältemischung fest. Die weißen Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 4°.

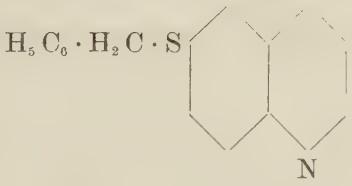
Analyse:

($C_{11}H_{11}NS = 189{,}18$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1248 g	$BaSO_4$ = 0,1528 g
= 0,1188 g	V = 8,2 ccm, T = 22,5°, B = 748 mm.

	Gefunden:	Berechnet:
N:	7,68 %	7,52 %
S:	16,81 %	16,94 %

Benzyläther des Chinolin-p-Merkaptans.



Zu einer Lösung von 2 g Merkaptan in einigen ccm absolutem Alkohol fügt man die berechnete Menge Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, und 1,5 g Benzylchlorid. Schon in der Kälte zeigt sich eine Trübung des klaren Reaktionsgemisches durch ausgeschiedenes Kochsalz, doch wird die Umsetzung erst beim Kochen vollständig. Man erhält durch vorsichtiges Kristallisieren aus der alkoholischen Lösung den Benzyläther in einer Ausbeute von 80—90 % der Theorie. Die Kristalle

sind farblose, etwas glänzende, rhombische Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 80°.

Es ist bei der Herstellung dieser sowie der im folgenden beschriebenen Verbindungen unbedingt notwendig, auf das Einhalten genau molekularer Gewichtsverhältnisse der Ausgangsstoffe zu achten, da geringe Mengen von Ausgangsmaterial häufig nur schlecht entfernt werden können und unter Umständen das Kristallisieren des Endproduktes erschweren.

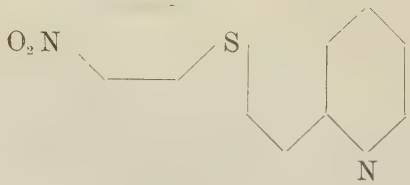
Analyse:

($C_{16}H_{13}NS = 251{,}19$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1372 g	$BaSO_4$ = 0,1302 g
= 0,1418 g	V = 7,2 ccm, T = 24°, B = 751 mm.

	Gefunden:	Berechnet:
S:	13,03 %	12,76 %
N:	5,62 %	5,58 %

Kondensation des Chinolin-p-Merkaptans mit p-Nitrochlorbenzol und o-Nitrochlorbenzol.



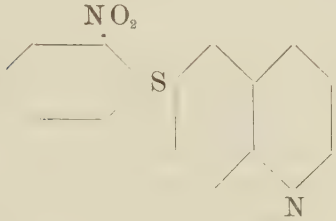
Kocht man eine Lösung von 2 g Merkaptan und der entsprechenden Menge Natrium in absolutem Alkohol etwa 10 Minuten unter Rückfluß mit der molekularen Menge (1,9 g) p-Nitrochlorbenzol, so bleibt während dieser Zeit die Flüssigkeit klar, d. h. es findet zunächst keine Reaktion, also keine Kochsalzausschei-

dung statt. Nach Verlauf dieser Zeit setzt aber die Reaktion ein, und man erhält durch vorsichtiges Auskristallisieren das Nitrophenylderivat des Chinolin-p-Merkaptans in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 168/169°. Die Ausbeute beträgt dabei 40—60 %.

Analyse:
($C_{15}H_{10}N_2O_2S = 282{,}21$).

Angewandte Substanz: = 0,1756 g
Gefunden: $BaSO_4 = 0{,}149$ g.

Gefunden:	Berechnet:
S: 11,65 %	11,36 %



Völlig analog der oben beschriebenen verläuft die Kondensation des Chinolin-p-Merkaptans mit o-Nitrochlorbenzol. Das entstehende Produkt bildet ebenfalls filzige Nadeln. Auch der Schmelzpunkt ist der gleiche, 168/169°.

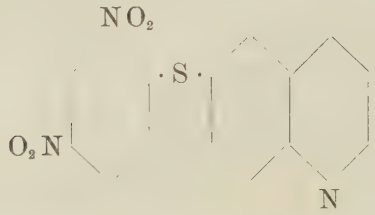
Ein Unterschied besteht jedoch zwischen der Para- und der Orthoverbindung insofern, als die Kristalle der Paraverbindung hellgelb, diejenigen der Orthoverbindung aber intensiv gelb sind.

Analyse:
($C_{15}H_{10}N_2O_2S = 282{,}21$).

Angewandte Substanz: = 0,1294 g
Gefunden: V = 11,4 ccm, T = 22°, B = 749 mm.

Gefunden:	Berechnet:
N: 9,83 %	9,95 %

Kondensation des Chinolin-p-Merkaptans mit (1, 2, 4) Dinitrochlorbenzol.



2 g des Merkaptans werden in absolut alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Natrium in Merkaptid übergeführt und hierzu 2,5 g, die molekulare Menge Dinitrochlorbenzol ebenfalls in alkoholischer Lösung gefügt.

Schon nach einigem Stehen in der Kälte beginnt die Reaktion und wird nach kurzem Aufkochen vollständig. Man erhält sofort, ohne Umkristallisieren, glänzende, intensiv gelbe Nadeln des Dinitrophenylderivats vom Schmelzpunkt 182°.

Die Verbindung ist in Alkohol selbst in der Wärme nahezu unlöslich. Ebenso ist sie in Äther schwer löslich, leicht jedoch in verdünnter Essigsäure und in Mineralsäuren.

Analyse:

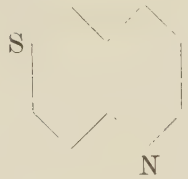
($C_{15}H_9O_4N_3S = 327{,}24$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1733 g	$BaSO_4$ = 0,1254 g
= 0,1314 g	V = 15,3 ccm, T = 21°, B = 746 mm.

	Gefunden:	Berechnet:
S:	9,94%	9,80%
N:	12,94%	12,86%

Kondensation des Chinolin-p-Merkaptans mit Monochloressigsäure.

$CH_2 \cdot COOH$



Wie mit Aminen, so reagiert Monochloressigsäure auch mit den Thiophenolen unter Bildung der entsprechenden Thioglykolsäurederivate.

Gibt man zu einer Lösung von Chinolinmerkaptid in absolutem Alkohol die genau molekulare Menge Monochloressigsäure (auf 2 g angewandtes Merkaptan = 1,1 g Säure), so beginnt bereits in der Kälte die Reaktion, was durch Trübung der Lösung infolge von ausgeschiedenem Kochsalz zu erkennen ist.

Nach einigem Kochen ist die Umsetzung beendet; die Ausbeute kommt der theoretischen ziemlich nahe.

Durch vorsichtige Kristallisation erhält man die Verbindung in grünlichbraunen, balkenförmigen Kristallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 198°.

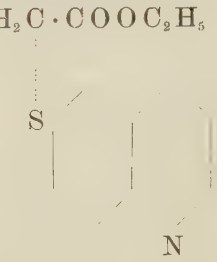
Das Derivat zeigt sowohl basische wie saure Eigenschaften: es löst sich leicht in Säuren und in Alkali. Ebenso ist es selbst in ziemlich verdünntem Alkohol leicht löslich.

Analyse:

($C_{11}H_9O_2NS = 219{,}16$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1054 g	$BaSO_4$ = 0,1132 g.
Gefunden:	Berechnet:
S: 14,75 %	14,62 %

Kondensation des Chinolin-p-Merkaptans mit Monochloressigsäureäthylester.



Auch hier beginnt schon in der Kälte die Umsetzung zwischen einer Lösung von Natriummerkaptid in absolutem Alkohol und der äquivalenten Menge Monochloressigsäureäthylester (1,54 g auf 2 g Merkaptan). Doch ist die Reaktion erst nach längerem Kochen beendet. Es bildet sich die obige Verbindung, die man durch Eintragen in Wasser und mehrmaliges Lösen in Alkohol und Wiederausfällen als rotes Öl von syrupartiger Konsistenz und schwach rotgrüner Fluoreszenz erhält.

Der Siedepunkt liegt unter 13 mm Druck bei 78°. Beim Sieden unter ½ Atmosphäre Druck beginnt bereits die Zersetzung.

Analyse:

($C_{13}H_{13}O_2NS = 247{,}19$).

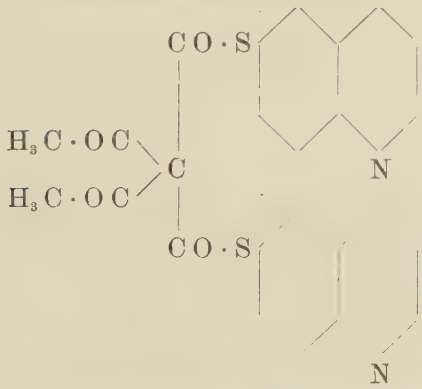
Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1308 g	$BaSO_4$ = 0,1214 g
= 0,1316 g	V = 6,6 ccm, T = 22°, B = 747 mm.

Gefunden:		Berechnet:
S:	12,74%	12,96%
N:	5,58%	5,67%

Es wurde fernerhin versucht, 2 Moleküle Natriummerkaptid mit 1 Molekül Äthylenbromid zu kondensieren. Es fand auch, wie an der Ausscheidung von Bromnatrium erkennbar war, eine Umsetzung statt. Die resultierenden Kristalle erwiesen sich jedoch nach Schmelzpunkt, Kristallform und Schwefelgehalt als das Disulfid des Merkaptans.

Ein weiterer Versuch wurde unternommen, 1 Molekül Benzalchlorid mit 2 Molekülen Merkaptid zu kondensieren. Es wurde aber nur ein rotbraunes schmieriges Harz erhalten. Da sich daraus auf keinem Wege eine kristallisierende Verbindung gewinnen ließ, wurde diese Untersuchung nicht fortgesetzt.

Kondensation des Chinolin-p-Merkaptans mit Diacetylmalonylchlorid.



Im Gegensatz zu obigen Versuchen gelang es jedoch, 1 Molekül Diacetylmalonylchlorid mit 2 Molekülen Natriummerkaptid zu kondensieren (2 g Merkaptan und 2,69 g Diacetylmalonylchlorid). Die Reaktion verläuft schon in der Kälte zu einem erheblichen Teil. Das erhaltene Produkt kristallisiert in rhombischen Prismen oder Balken von weißer Farbe und dem Schmelzpunkt 144°.

Es ist löslich in heißem Alkohol und wird nach drei- bis viermaligem Umkristallisieren rein erhalten.

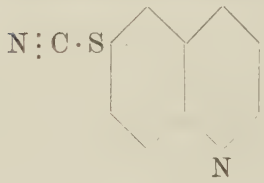
Analyse:

($C_{25}H_{18}O_4N_2S_2 = 474{,}33$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1569 g	$BaSO_4$ = 0,1534 g
= 0,1528 g	V = 8,2 ccm, T = 17,5°, B = 746 mm.

Gefunden:		Berechnet:
S:	13,42 %	13,51 %
N:	6,09 %	5,92 %

p-Rhodanchinolin.



Um das Rhodanid darzustellen, löst man das p-Merkaptan in ganz reinem, acetonfreiem Methylalkohol, gibt die berechnete Menge Natrium in Methylalkohol und die entsprechende Menge Jodcyan hinzu, letzteres ebenfalls in reinem Methylalkohol gelöst. (Auf 2 g Merkaptan 1,9 g Jodcyan.)

Enthält der Methylalkohol Aceton oder verwendet man Äthylalkohol, so erhält man schwer entfernbare Verunreinigungen von nebenher gebildetem Jodoform.

Die Lösung von Merkaptid und Jodcyan überläßt man mindestens 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst. Nach etwa einstündigem Stehen nimmt das anfangs kaum gefärbte Reaktionsgemisch eine dunkelgelbe Farbe an, die schließlich durch Orange in ein tiefes

Braunrot übergeht. Sobald dies geschehen ist und die Farbe sich nicht mehr merklich ändert, ist das Ende der Reaktion erreicht. Läßt man erheblich länger als etwa einen Tag stehen, oder läßt man die Reaktion in der Wärme vor sich gehen, so wird die ohnehin nicht sehr günstige Ausbeute — etwa 40—50 % der Theorie — merklich verschlechtert.

Die rotbraune, methylalkoholische Lösung wird in ziemlich viel Eiswasser eingetragen und etwa einen bis anderthalb Tage stehen gelassen. Es scheiden sich dann lange, häufig filzige Nadeln des Rhodanids ab. Aus dem Filtrat erhält man nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank gewöhnlich noch eine weitere Menge Rhodanid. Dasselbe ist weiß bis schwach rosa gefärbt. Der Schmelzpunkt liegt bei 54°.

Um ein reines Produkt zu erhalten, muß mehrmals aus Alkohol umkristallisiert werden, da beim Eintragen des Reaktionsgemisches in Wasser eine grün-schwarze, jodhaltige Verunreinigung in manchmal recht beträchtlicher Menge mit ausfällt.

Auf der Haut ruft das Rhodanid schon in ganz geringen Mengen ein lebhaftes Wärmegefühl und unter Umständen selbst ein empfindliches Brennen hervor.

Analyse:

($C_{10}H_6N_2S$ = 186,18).

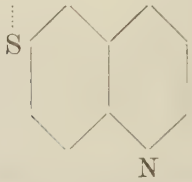
Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1204 g	$BaSO_4$ = 0,1494 g
= 0,1240 g	V = 16,6 ccm, T = 22°, B = 746 mm.

	Gefunden:	Berechnet:
S:	17,00 %	17,2 %
N:	14,87 %	15,08 %

Anlagerung von Chinolin-p-Merkaptan an ungesättigte Verbindungen.

Anlagerung an Zimtsäure:*

$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$.



Zimtsäure (1,83 g) und (2 g) Chinolin-p-Merkaptan in äquimolekularem Verhältnis werden gerade in soviel, mit gasförmiger Salzsäure gesättigtem Eisessig gelöst, daß die Lösung in der Kälte bequem vor sich geht. Das Gemisch wird dann in einem Bombenrohr 8—10 Stunden auf 110—120° erhitzt. Geht man mit der Temperatur bis zu 130°, so kann man die Reaktionsdauer um eine Stunde abkürzen; eine noch höhere Temperatur erwies sich als nicht zweckmäßig. Nach dem Erkalten gießt man den Rohrinhalt in viel Wasser und läßt längere Zeit stehen. Es bildet sich dann an der Oberfläche und an den Wandungen eine kristallinische Kruste des Reaktionsproduktes. Die Hauptmenge fällt jedoch erst aus, wenn man die Säure mit Sodalösung abstumpft.

Die Reaktion verläuft derart, daß die Doppelbindung aufgespalten wird, daß das Wasserstoffatom des Merkaptans an das eine, der Merkaptanrest an das andere der vorher doppelt gebundenen Kohlenstoffatome sich anlagert. Da bei der Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an Zimtsäure das Brom in β-Stellung zur Carboxylgruppe tritt, so ist nach Analogie anzunehmen, daß die negative Schwefelvalenz des Merkaptans in die

* B. B. 40, 4791.

gleiche Stellung zur Carboxylgruppe tritt. Auch hat Posner für die Anlagerung von Phenylmerkaptan an Zimtsäure* den Beweis erbracht, daß der Merkaptanrest sich an das β-Kohlenstoffatom anlagert, denn die von ihm durch Addition von 1 Molekül Thio-p-Kresol an Zimtsäure und durch nachfolgende Oxydation dargestellte (β-)-p-Tolylsulfonhydrozimtsäure erwies sich als identisch mit der von Kohler und Reimer** durch Kondensation von p-toluolsulfinsaurem Natrium mit β-Bromhydrozimtsäuremethylester und nachheriges Verseifen des Esters dargestellten Verbindung.

Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol oder Essigsäure erhält man kurze, weiße Nadeln, die bisweilen Zwillingsformen bilden.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 183/184°.

Gemäß ihrer Konstitution zeigt die Substanz basische und saure Eigenschaften. Sie löst sich sehr leicht in Alkali und fast ebenso leicht in Säuren.

Versuche, die Kondensation in Gegenwart anderer Kondensationsmittel als Salzsäure vorzunehmen, schlugen fehl.

Analyse:

($C_{18} H_{14} O_2 N S = 309{,}21$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1092 g	$Ba S O_4$ = 0,0812 g
= 0,1630 g	V = 6,6 ccm, T = 22°, B = 746 mm.

	Gefunden:	Berechnet:
S:	10,21%	10,36%
N:	4,46%	4,63%

* B. B. 40, 4791.

** Chem. Zentralbl. 1904. I, 876.

Anlagerung an ungesättigte Ketone.

Auch mit Benzylidenaceton und Benzylidenacetophenon wurde das p-Chinolinmerkaptan zur Reaktion gebracht.

Veranlaßt wurden diese Versuche durch die Erwartung, es könnte vielleicht bei hochmolekularen Ketonen und Aldehyden gelingen, Chinolinmerkaptale = bezw. Merkaptole und im Anschluß daran die entsprechenden Sulfonale zu erhalten. Zugleich bestand die Möglichkeit, an die Stelle der Doppelbindung ein weiteres Molekül Merkaptan zu addieren.

Diesen Versuchen mit Benzylidenaceton und Benzylidenacetophenon waren andere vorausgegangen, bei denen erstrebt wurde, den Sauerstoff im Benzaldehyd, Acetophenon und Benzophenon unter Wasseraustritt durch 2 Merkaptanreste zu ersetzen. Posner war die Herstellung der entsprechenden Merkaptole beim Acetophenon und Äthylmerkaptan unter Anwendung von trockener Salzsäure als Kondensationsmittel, und bei Benzophenon in Gegenwart von Salzsäure und Chlorzink* ohne Schwierigkeit gelungen. Dieselbe Reaktion mit p-Chinolinmerkaptan führte jedoch zu keinerlei Ergebnis. Auch andere Wasser abspaltende Mittel, wie Essigsäureanhydrid oder Borsäureanhydrid hatten keinen Erfolg.

Diese Versuche wurden nun, wie bereits erwähnt, mit hochmolekularen Verbindungen, mit Benzylidenaceton und Benzylidenacetophenon fortgesetzt, einmal, um das Verhalten der Doppelbindung kennen zu lernen, vor allem aber in der Hoffnung, hier den Sauerstoff durch die Merkaptanreste ersetzen zu können. Das Resultat war folgendes:

Beim Benzylidenacetophenon wurde eine Aufspaltung der Doppelbindung und eine An-

* B. B. 33, 3166.

lagerung eines Moleküls Merkaptan erreicht. Es gelang aber nicht, das erstrebte Merkaptol zu erhalten.

a) Benzylidenaceton.

Posner hatte* ein Molekül Benzylidenaceton und drei Moleküle Äthylmerkaptan in mit Salzsäuregas gesättigter Lösung in Eisessig aufeinander einwirken lassen. Dabei erhielt er das ölige Merkaptol, das zugleich ein Molekül Merkaptan an die Stelle der Doppelbindung aufgenommen hatte.

Völlig analog wurde mit p-Chinolinmerkaptan verfahren. Nach 12stündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in Wasser eingetragen: Es resultierte ein gelbes Harz, das offenbar ein Gemenge war. Da sich die Trennung schwierig gestaltete und die Ausbeute sehr gering war, wurde das Produkt vorläufig nicht weiter untersucht.

b) Benzylidenacetophenon.

Auch beim Benzylidenacetophenon war es Posner gelungen, je ein oder drei Moleküle Benzylmerkaptan einzuführen.* Benutzte er Salzsäure als Kondensationsmittel, so erhielt er nur die Anlagerung von 1 Molekül Merkaptan an Stelle der Doppelbindung. Verwandte er jedoch Salzsäure und Chlorzink, so erhielt er ein Gemenge, aus dem sich bei nachfolgender Oxydation das Mono- und das Trisulfon isolieren ließen, letzteres allerdings nur in sehr geringer Menge.

Bei den vorliegenden Versuchen mit p-Chinolinmerkaptan verbot sich allerdings die Anwendung von Chlorzink von vorneherein, da dasselbe sofort mit dem Merkaptan reagierte. Zweckmäßig läßt man daher das

---

* B. B. 34, 1400.

** B. B. 35, 808.

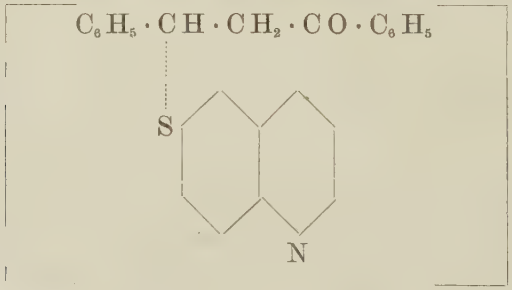
Benzylidenacetophenon und das Merkaptan in mit gasförmiger Salzsäure gesättigtem Eisessig aufeinander einwirken. Später zeigte es sich, daß man eine fast eben so gute Ausbeute erhält, wenn man der Lösung in Eisessig ein wenig konzentrierte Salzsäure zusetzt. Man nimmt am besten gerade soviel Eisessig, wie zur glatten Lösung der beiden Ausgangskörper erforderlich ist.

Die ersten Kondensationsversuche wurden im Rohr unter Erwärmen auf etwa 100° vorgenommen. Die Mengenverhältnisse waren folgende:

1 Mol.	Benzylidenacetoph.	+ 3	Mol.	Merkaptan	+ Überschuß Merkaptan
1 „	„	+ 3	„	„	
1 „	„	+ 2	„	„	
1 „	„	+ 1	„	„ .	

In allen diesen Fällen war das Reaktionsprodukt das gleiche: Es fiel nach mehreren Stunden ein gelber kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 225/227° aus.

Die gleiche Verbindung erhält man jedoch auch, wenn man das Reaktionsgemisch bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden sich selbst überläßt. Je nach der Konzentration ist die Farbe des Reaktionsproduktes hell- bis intensiv gelb. Es kommt ihm die Formel zu:



Auch bei dieser Formel wird die wahrscheinliche Annahme gemacht, daß die negative Schwefelvalenz analog wie bei der Anlagerung an die Zimtsäure in eine von der negativen Carbonylgruppe möglichst ent-

fernte Stellung, also an das der C_6H_5-Gruppe benachbarte Kohlenstoffatom tritt.

Diese Verbindung ist außerordentlich schwer löslich. In allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ist sie völlig unlöslich; in Chloroform löst sie sich spurenweise. Ferner löst sie sich nicht in konzentrierter Salzsäure, in konzentrierter Schwefelsäure dagegen mit gelb-grüner Farbe. Es war daher nicht möglich, die Verbindung durch Umkristallisieren zu reinigen, doch kann sie durch wiederholtes Dekantieren mit organischen Lösungsmitteln, insbesondere mit Äther, analysenrein erhalten werden. Soweit sich eine Kristallform erkennen läßt, bildet das Derivat derbe Prismen, vielfach gekerbt und in Zwillingsform. Die angelagerte Salzsäure haftet außerordentlich fest. Läßt man stundenlang mit konzentriertem Alkali stehen oder kocht man selbst flüchtig auf, so findet keine merkliche Salzsäureabspaltung statt. Es wurde daher anfänglich angenommen, daß die Salzsäure nicht an den Stickstoff gebunden sei, sondern daß sie entweder mit der Doppelbindung oder mit dem Ketonsauerstoff reagiert habe. Diese Annahme ließ sich jedoch nicht aufrecht erhalten, da beim Kochen mit Ammoniak nicht die entsprechende Amidoverbindung, sondern das freie Keton erhalten wurde, das vorher schon durch Abspaltung der Salzsäure auf anderem Wege dargestellt worden war.

Analyse:

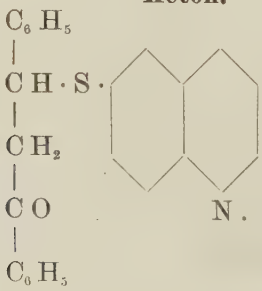
($C_{24}H_{20}ONSCl = 405{,}69$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1674 g	$BaSO_4$ = 0,0942 g
	AgCl = 0,059 g
= 0,1766 g	V = 5,7 ccm, T = 22°, B = 738 mm.

	Gefunden:	Berechnet:
S:	7,73 %	7,90 %
Cl:	8,71 %	8,73 %
N:	3,54 %	3,46 %

Anfänglich, als der chlorhaltige Körper vom Schmelzpunkt 225/227° noch nicht als einfaches Salzsäureadditionsprodukt des freien Ketons erkannt war, wurde er bei den erfolglosen Umkristallisationsversuchen auch längere Zeit mit Alkohol unter Rückfluß gekocht. Es zeigte sich, daß ein Teil unter Gelbfärbung des Alkohols in Lösung ging und auf Zufügen von heißem Wasser in weißen Kristallen wieder herauskam. Diese Versuche wurden daher fortgesetzt und ermittelt, daß nach 2—2½ stündigem Kochen mit Alkohol alles klar gelöst war. Die auskristallisierende, weiße Verbindung zeigte den Schmelzpunkt 145/147° und erwies sich als völlig chlorfrei. Sie stellte sich später als das freie Keton heraus. Nun wurden noch andere Wege versucht, das Chlor abzuspalten und, wie dabei erwartet wurde, durch andere Substituenten zu ersetzen. So wurde etwa 1½ Stunden mit mäßig konzentrierter Natronlauge und ebenso mit konzentriertem Ammoniak gekocht. Diese Versuche waren entscheidend für die Stellung, die der angelagerten Salzsäure zugewiesen wurde, denn in allen Fällen entstand wider Erwarten immer dieselbe weiße Verbindung, die sich leicht aus Alkohol umkristallisieren läßt und in allen Fällen den Schmelzpunkt 145/147° besitzt. Es ist das

Keton.



Das Keton kristallisiert in Rhomben. Etwas erwärmt hat es einen schwachen, jasminähnlichen Geruch Übergießt man es mit konzentrierter Salzsäure, so erhält man sofort das oben beschriebene, gelbe, salzsaure Salz vom Schmelzpunkt 225/227° zurück.

Aus diesem salzsauren Salz erhält man das Keton am zweckmäßigsten durch Kochen mit Ammoniak.

Die Versuche ergaben: salzsaures Salz,

gekocht 2-2½ Stunden mit Alkohol, lieferte ca. 70%
„ 1½ Stunden mit Natronlauge, lieferte 50-60%
„ 2 Stunden mit konz. Ammoniak, lieferte 90-100%

der theoretischen Menge.

Beim Kochen mit Natronlauge, besonders bei Zusatz von wenig Alkohol, scheiden sich ölige, stark nach Benzaldehyd riechende Tröpfchen aus.

Zur Verbrennung wurde die Substanz im Kupferschiffchen mit viel Kupferoxyd gemischt und mit Bleichromat verbrannt. Sie zersetzte sich dabei explosionsartig unter heller Feuererscheinung. Es konnten daher lange keine genauer als auf etwa 0,6 -0,8% stimmenden Analysen erhalten werden. Auch als die Substanz mit viel Kupferoxyd gemischt direkt ins Rohr gegeben wurde, erfolgte die Zersetzung immer noch stoßweise. Erst als 0,1146 g auf eine 12 cm lange Schicht Kupferoxyd verteilt und mit äußerster Vorsicht verbrannt wurde, gelang es, gutstimmende Werte zu erhalten.

Analyse:

($C_{24}H_{19}ONS$ = 369,24).

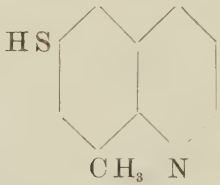
Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1146 g	CO_2 = 0,3266 g
	H_2O = 0,0572 g
= 0,1974 g	V = 7,2 ccm, T = 25,5°,
	B = 751 mm.
= 0,1316 g	$BaSO_4$ = 0,084 g

	Gefunden:	Berechnet:
C:	77,74 %	77,99 %
H:	5,58 %	5,18 %
N:	4,00 %	3,80 %
S:	8,76 %	8,68 %

Vielfache Versuche, mit Phenylhydrazin, Semikarbazid oder Hydroxylamin die bekannten Ketonreaktionen zu erhalten, blieben erfolglos.

II.

Das o-Toluchinolin-p-Merkaptan.



Nachdem im Vorhergehenden das Bz-Chinolin-p-Merkaptan und eine Anzahl seiner Derivate untersucht und beschrieben waren, galt es, auch anderweitig substituierte Chinolinmerkaptane darzustellen und auf ihre Reaktionsfähigkeit zu untersuchen.

Für die Fortsetzung dieser Untersuchungen wurde das o-Toluchinolin-p-Merkaptan gewählt.

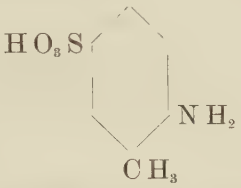
Zu seiner Darstellung wird prinzipiell der gleiche Weg eingeschlagen, wie er bereits zu Anfang skizziert wurde.

Aus der o-Toluchinolinsulfosäure wird das Sulfochlorid gewonnen und dieses mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Bildung des entsprechenden Zinndoppelsalzes reduziert. Das Zinnsalz wird mit Alkali zerlegt und

durch Schütteln des so gewonnenen Natriummerkaptids mit Benzoylchlorid das Benzoylderivat gewonnen. Daraus erhält man dann durch Spalten mit Säure das salzsaure Salz des Merkaptans und durch Neutralisieren das o-Methyl-p-Chinolin-Merkaptan.

o-Methylchinolin-p-Sulfosäure.

50 g Toluidinsulfosäure



werden mit 85 g Glyzerin, 70 g Schwefelsäure und 17 g Nitrobenzol* nach Ablauf der ersten stürmischen Reaktion vorsichtig 7 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Trägt man danach in kaltes Wasser ein, so fällt etwa $^2/_3$ der gebildeten Säure aus. Oft kristallisiert schon ein Teil aus dem Reaktionsgemisch aus. Dieser Teil wird abgesaugt und unter Zusatz von viel Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Der Rest wird durch Einengen des Filtrats erhalten, durch welches man vorher zur Entfernung des Nitrobenzols Wasserdampf geleitet hat.

Sulfochlorid.

Erhitzt man die freie Sulfosäure im Ölbad mit Phosphorpentachlorid auf 160°, so sublimiert dieses weg, ohne daß sich auch nur eine geringe Umsetzung bemerken ließe.

Verwendet man jedoch statt der freien Säure deren Alkalisalz, so tritt sofort die Reaktion mit Phosphorpentachlorid ein. Man verwendet 9—9,5 g des letzteren

* B. B. 17, 903.

(molekular 8,5 g) auf 10 g sulfosaures Natrium. Die Ausbeuten sind hier viel schlechter als bei dem oben beschriebenen Merkaptan. Es ist vorteilhaft, einen Überschuß von Phosphorpentachlorid — etwa 10% der molekularen Menge — zu verwenden. Das Natriumsalz der Sulfosäure soll nur lufttrocken sein, also eine Spur Feuchtigkeit enthalten. Man destilliert bei möglichst niedriger Temperatur im Kohlensäurestrom soviel Phosphoroxychlorid als möglich ab und geht dann schnell auf 160—170°, bis alles Phosphoroxychlorid vertrieben ist.

Das Reaktionsgemisch wird gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, möglichst bald in Salzsäure gelöst und in der schon oben geschilderten Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert.

Das hierbei gebildete Zinndoppelsalz, dessen Farbe etwas dunkler ist als beim Zinndoppelsalz des einfachen Merkaptans, wird ebenfalls in der schon angegebenen Weise mit Natriumbikarbonat verrieben, mit Natronlauge völlig zerlegt und das so erhaltene Natriummerkaptid durch Schütteln mit Benzoylchlorid in das Benzoylderivat überführt.

Aus 10 g o-Methylchinolin-p-sulfosaurem Natrium wurden so bis 4 g des entsprechenden Benzoylderivates erhalten. Eine Spaltung im Bombenrohr ist bei diesem Benzoylderivat nicht erforderlich. Längeres Kochen mit Säuren am Rückflusskühler genügt hier völlig.

Am zweckmäßigsten wird verwendet 1 Teil konzentrierte Salzsäure auf 1½ Teile Wasser. (Gewöhnlich wurde angewendet 1,5—2 g Benzoylderivat und 10 ccm konzentrierte Salzsäure + 15 ccm Wasser.) Nach 1½- bis 2stündigem Kochen ist die Umsetzung beendigt, was man daran erkennt, daß eine Probe der alkalisch gemachten Flüssigkeit klar bleibt.

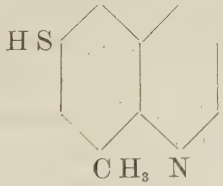
Es zeigte sich, daß bei Vornahme der Aufspaltung an der Luft die Ausbeute etwas beeinträchtigt wird. Daher wurde bei den ersten Versuchen der Kühler

durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung geschlossen. Den gleichen Erfolg hat man jedoch auch, wenn man von oben ein Rohr etwa bis zur Mitte des Kühlers führt und Kohlensäure einleitet.

Nach beendigter Spaltung läßt man erkalten und filtriert von ausgeschiedener Benzoesäure ab. Anfangs wurde das salzsaure o-Methyl-p-Chinolinmerkaptan mit Natronlauge alkalisch gemacht und in der Kälte so lange Kohlensäure eingeleitet, bis das Merkaptan ausfiel. Zur Reinigung wurde dann wieder in Alkali aufgelöst und nochmals mit CO_2 ausgefällt. Da das Merkaptan leicht wasserlöslich ist, waren die Verluste dabei beträchtlich. Es erwies sich auch hier als zweckmäßig, die Fällung mit festem Natriumbikarbonat vorzunehmen. Noch wenn die Flüssigkeit schwach sauer ist, fällt die Hauptmenge des Merkaptans in weißen Nadeln aus. Man filtriert nun schnell ab, wobei dunkle, ölige Verunreinigungen* durch das Filter gesaugt werden. Das so gefällte Merkaptan ist rein genug für die Darstellung von Derivaten und kann durch Aufnehmen in Äther noch weiter gereinigt werden.

Zu dem Filtrat des ausgefallenen Merkaptans gibt man noch etwas Bikarbonat und stellt es dann in Eiswasser. Nach einiger Zeit erhält man eine weitere Ausbeute an kristallisiertem Merkaptan.

Das o-Toluchinolin-p-Merkaptan.



* Dieselben sind verharztes Merkaptan, dessen Rückgewinnung möglich, aber nicht lohnend ist.

Das o-Toluchinolin-p-Merkaptan kristallisiert n farblosen bis schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 52/53°.

Bezüglich seiner Löslichkeit gilt das auch vom Chinolin-p-Merkaptan Gesagte, doch ist das Toluchinolinmerkaptan merklich wasserlöslicher. In alkoholischer Lösung ist es orange, in wässriger intensiv gelb bis dunkelorange gefärbt. An der Luft scheint es etwas beständiger zu sein als das einfache Merkaptan.

Analyse:

($C_{10}H_9NS = 175{,}16$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1826 g	$BaSO_4$ = 0,247 g
= 0,1388 g	V = 8,4 ccm, T = 22,5°, B = 748 mm.

	Gefunden:	Berechnet:
S:	18,57%	18,30%
N:	8,33%	8,01%

Disulfid.

Oxydiert man die alkalische Lösung des Methylchinolinmerkaptans mit rotem Blutlaugensalz, so erhält man einen hellen Niederschlag von Disulfid, der aus Alkohol umkristallisiert wird. Aus verdünnter Lösung kristallisiert das Disulfid in Nadeln, aus konzentrierter in rhombischen Blättchen. Die Kristalle sind hellrosa bis fleischfarben und zeigen einen nicht sehr starken fettigen Glanz.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 109/111°, also außer-

ordentlich dicht beim Schmelzpunkt des bereits oben beschriebenen Disulfids. Ein Mischschmelzpunkt beider Disulfide lieferte jedoch eine beträchtliche Schmelzpunkterniedrigung.

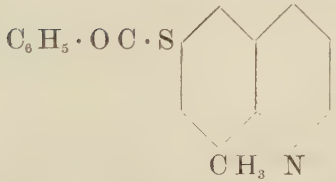
Analyse:

($C_{20}H_{16}N_2S_2 = 348{,}32$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1482 g	$BaSO_4$ = 0,2002 g
= 0,163 g	V = 11,8 ccm, T = 22°, B = 745 mm.

Gefunden:		Berechnet:
S:	18,55%	18,40%
N:	8,03%	8,00%

Benzoylderivat.



Durch Schütteln von o-Toluchinolin-p-Natriummerkaptid mit Benzoylchlorid erhält man, wie bereits erwähnt, das Benzoylderivat, das, aus Alkohol umkristallisiert, in kleinen, weißen Nadeln ausfällt, die etwas talkartigen Glanz besitzen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 110/111°, also auffallend genau beim Schmelzpunkt des Disulfids.

Analyse:

($C_{17}H_{13}ONS = 279{,}19$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1380 g	CO_2 = 0,3686 g
	H_2O = 0,059 g
= 0,1368 g	$BaSO_4$ = 0,1154 g
= 0,1544 g	V = 7,2 ccm, T = 21°, B = 744 mm.

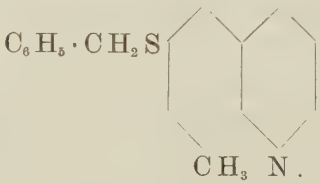
	Gefunden:	Berechnet:
C:	72,85 %	73,06 %
H:	4,78 %	4,69 %
N:	5,19 %	5,02 %
S:	11,55 %	11,48 %

Auch bei den Derivaten des Toluchinolinmerkaptans gilt das bei den Kondensationen des einfachen Merkaptans Gesagte:

Es ist nicht zweckmäßig, das Natriummerkaptid selbst zu wägen. Daher wird das Merkaptan gewogen und vor der Kondensation mit der berechneten Menge Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung in das Merkaptid überführt. Die im folgenden angegebenen molekularen Mengen sind daher immer auf das Merkaptan selbst berechnet.

Ein Überschuß an Ausgangsmaterial zeigt auch bei diesen Derivaten die bereits erwähnten schädlichen Folgen.

Benzyläther des o-Toluchinolin-p-Merkaptans.



2 g o-Toluchinolin-p-Merkaptan werden in absolutem Alkohol gelöst, worauf die berechnete Menge in Alkohol gelöstes Natrium und in molekularem Verhältnis Benzylchlorid (1,44 g) zugegeben wird. Schon in der Kälte verläuft die Reaktion und wird durch kurzes Aufkochen beendet.

Man kristallisiert vorsichtig aus der Reaktionsflüssigkeit um und erhält hellrosa gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 63/64°.

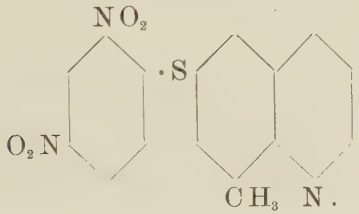
Analyse:

($C_{17}H_{15}NS = 265{,}21$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1242 g	$BaSO_4$ = 0,1110 g
= 0,1218 g	V = 6 ccm, T = 24°
	B = 750 mm.

Gefunden:	Berechnet:
S: 12,26 %	12,08 %
N: 5,44 %	5,29 % .

Kondensation des o-Toluchinolinmerkaptans mit (1, 2, 4) Dinitrochlorbenzol.



Zu der Lösung des Natriummerkaptids in absolutem Alkohol gibt man die genau molekulare Menge Dinitrochlorbenzol (2,3 g auf 2 g Merkaptan). Bereits in der Kälte beginnt die Reaktion, die durch kurzes Aufkochen vollständig wird. Das entstandene Produkt ist in Alkohol schwer löslich; man kann es daher direkt in fast quantitativer Ausbeute aus der Reaktionsflüssigkeit abfiltrieren.

Es kristallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 210°. Eine besondere Reinigung ist nicht erforderlich.

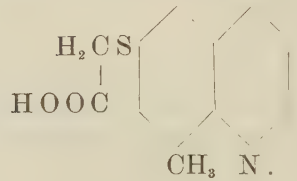
Analyse:

($C_{16}H_{11}O_4N_3S = 341{,}26$).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1224 g	$BaSO_4$ = 0,0856 g
0,1530 g	V = 17 ccm, T = 20°
	B = 748 mm.

Gefunden:		Berechnet:
S:	9,60 %	9,39 %
N:	12,51 %	12,34 %.

Kondensation des o-Toluchinolin-p-Merkaptans mit Monochloressigsäure.



Die Lösung des Merkaptans (2 g) in absolutem Alkohol wird mit der berechneten Menge Alkoholat und Monochloressigsäure (1,16 g) versetzt. Nach etwa viertelstündigem Kochen ist die Reaktion beendet. Durch Eintragen in Wasser und nachheriges Umkristallisieren aus Alkohol erhält man kurze Nadeln vom Schmelzpunkt 179/180°.

Bezüglich der Löslichkeit in Säuren und Alkali gilt das beim entsprechenden Kondensationsprodukt des einfachen p-Merkaptans Gesagte.

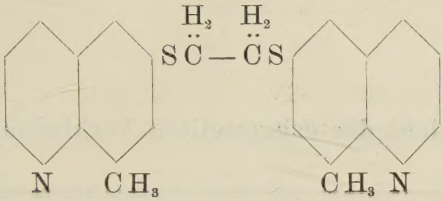
Analyse:

($C_{12}H_{11}O_2NS$ = 233,18).

Angewandte Substanz:	Gefunden:
= 0,1218 g	$BaSO_4$ = 0,1198 g
0,1424 g	V = 7,9 ccm, T = 23,5°,
	B = 753 mm.

Gefunden:		Berechnet:
S:	13,51 %	13,74 %
N:	6,16 %	6,02 %

Kondensation des o-Toluchinolin-p-Merkaptans mit Äthylenbromid.



Versucht man 2 Moleküle o-Methylchinolin-p-Natrium-Merkaptid in absolut alkoholischer Lösung mit der genau berechneten Menge Äthylenbromid (2,13 g auf 2 g Merkaptan) zu kondensieren, so erhält man nach längerem Kochen und bei nachherigem Zufügen von Wasser einen amorphen Niederschlag. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man schließlich farblose, an den Enden etwas abgeschrägte Prismen, die den Schmelzpunkt 145/146° zeigen.

Analyse:

($C_{22}H_{20}N_2S_2 = 376{,}35$).

Angewandte Substanz:
= 0,1168 g

Gefunden:
V = 8,1 ccm, T = 23°,
B = 744 mm.

Gefunden:	Berechnet:
N: 7,64 %	7,46 % N.

Übersicht der dargestellten Verbindungen.

	Verbindung	Schmelzpunkt	
1	Zinndoppelsalz des p . C_9H_6NSH		
2	p · C_9H_6NSH	48/49°	
3	p · $C_9H_6NS-SNC_9H_6$	114°	
4	$C_9H_6NS \cdot CO \cdot C_6H_5$	147°	
5	$C_9H_6NS \cdot CO \cdot C_6H_5$, HCl	175°	
6	$C_9H_6NS \cdot C_2H_5$	4°	
7	$C_9H_6NS \cdot CH_2C_6H_5$	80°	
8	$C_9H_6NS \cdot C_6H_4-o-NO_2$	168/169°	
9	$C_9H_6NS \cdot C_6H_4-p-NO_2$	168/169°	
10	$C_9H_6NS \cdot C_6H_3(NO_2)_2$	182°	
11	$C_9H_6NS \cdot CH_2COOH$	198°	
12	$C_9H_6NS \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$		Sdp. 78° bei 13 mm Dr.
13	$C_9H_6NS \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot SNC_9H_6$	144°	
14	$C_9H_6NS \cdot CN$	54°	
15	$C_6H_5 \cdot CH \cdot SNC_9H_6 \cdot CH_2 \cdot COOH$	183/184°	
16	$C_6H_5 \cdot CH \cdot SNC_9H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (HCl)	225/227°	
17	$C_6H_5 \cdot CH \cdot SNC_9H_6 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$	146/147°	

	Verbindung	Schmelzpunkt
18	Zinnd.-S.d. $C_9H_5N-o-CH_3-p-SH$	
19	$C_9H_5N-o-CH_3$-p-SH	52/53°
20	$C_9H_5N-o-CH_3$-p-S—S·$C_{10}H_8N$	109/111°
21	$C_9H_5N\cdot o\cdot CH_3$-p-S·CO·C_6H_5	110°
22	$C_9H_5N\cdot o\cdot CH_3$-p-S·$CH_2\cdot C_6H_5$	63/64°
23	$C_9H_5N\cdot o\cdot CH_3$-p-S·$C_6H_3(NO_2)_2$	210°
24	$C_9H_5N\cdot o\cdot CH_3$-p-S·CH_2 COOH	179/180°
25	$C_9H_5N\cdot o\cdot CH_3$-p-S·$CH_2-CH_2S\cdot CH_3\cdot NC_9H_5$	145/146°

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium (philosophische Abteilung) der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor A. Edinger während des Sommersemesters 1908 und des Wintersemesters 1908/09 ausgeführt.

Ich ergreife die Gelegenheit, Herrn Professor Edinger für die freundliche Unterstützung meiner Untersuchungen hiermit meinen besten Dank auszusprechen.